

**Thermoplastic workable polymer with good chemical and physical properties contains duroplast that is (partially) cured during production.**

**Publication number:** DE19901419

**Publication date:** 2000-02-24

**Inventor:** POCH-PARRAMON JOSE (DE)

**Applicant:** POCH PARRAMON JOSE (DE)

**Classification:**

- **international:** C08L61/06; C08L61/08; C08L61/28; C08L67/02;  
C08L77/02; C08L61/00; C08L67/00; C08L77/00; (IPC1-  
7); C08J3/00; C08J5/24; C08L61/08; C08L61/28

- **European:** C08L61/06; C08L61/28

**Application number:** DE19991001419 19990118

**Priority number(s):** DE19991001419 19990118

**Report a data error here**

**Abstract of DE19901419**

Thermoplastic workable polymer contains a duroplast component that is (partially) cured during production, giving good chemical and physical properties. Thermoplastic workable polymer comprises a thermoplastic component and a duroplastic component that is (partially) cured during production. An Independent claim is included for the improvement of a plastic by mixing a thermoplast melt with a duroplast, homogenizing and (partially) curing.

---

Data supplied from the **esp@cenet** database - Worldwide

THIS PAGE IS BLANK (USPTO)

**Abstract of DE19901419**

Thermoplastic workable polymer contains a duroplast component that is (partially) cured during production, giving good chemical and physical properties. Thermoplastic workable polymer comprises a thermoplastic component and a duroplastic component that is (partially) cured during production. An Independent claim is included for the improvement of a plastic by mixing a thermoplast melt with a duroplast, homogenizing and (partially) curing.

---

Data supplied from the **esp@cenet** database - Worldwide

THIS PAGE BLANK (USPTO)

⑯ BUNDESREPUBLIK  
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES  
PATENT- UND  
MARKENAMT

⑯ Offenlegungsschrift  
⑯ DE 199 01 419 A 1

⑯ Int. Cl. 7:  
**C 08 J 3/00**  
C 08 J 5/24  
C 08 L 61/28  
C 08 L 61/08

⑯ Aktenzeichen: 199 01 419.1  
⑯ Anmeldetag: 18. 1. 1999  
⑯ Offenlegungstag: 24. 2. 2000

Mit Einverständnis des Anmelders offengelegte Anmeldung gemäß § 31 Abs. 2 Ziffer 1 PatG

⑯ Anmelder:  
Poch-Parramon, Jose, Dipl.-Ing., 58642 Iserlohn, DE

⑯ Erfinder:  
gleich Anmelder

⑯ Entgegenhaltungen:  
DE 42 15 062 A1  
DE 41 30 482 A1

**Die folgenden Angaben sind den vom Anmelder eingereichten Unterlagen entnommen**

Prüfungsantrag gem. § 44 PatG ist gestellt

⑯ Kunststoffmischung, sowie Verfahren zu ihrer Herstellung  
⑯ Thermoplastisch verarbeitbare Mischungen sowie Verfahren zur Herstellung dieser Mischungen aus einer thermoplastischen Komponente und einer nicht ausgehärteten duroplastischen Komponente, dadurch gekennzeichnet, daß die duroplastische Komponente während der Kunststoffherstellung aushärtet.

DE 199 01 419 A 1

## Beschreibung

Die vorliegende Erfindung betrifft Kunststoffmaterialien sowie Verfahren zu dessen Herstellung, welche sich thermoplastisch verarbeiten lassen und bessere physikalische und chemische Eigenschaften aufweisen, als die Eigenschaften der eingesetzten thermoplastischen Komponente.

Es ist Stand der Technik, thermoplastischen Materialien Anteile von Harzen die üblicherweise in härtbaren Formmassen eingesetzt werden wie z. B. Novolake oder Epoxidharze zuzufügen, ohne die zum Aushärten dieser Harze notwendigen Härter oder Härtungsbeschleuniger wie z. B. Hexamethylentetramin, Amine oder organische Peroxide. Die Harze liegen in diesem Fall als nicht ausgehärtete Komponente im Kunststoff vor. Ebenfalls ist es Stand der Technik, bereits ausgehärtete und fein gemahlene Duroplaste einem Thermoplasten als Füllstoff zuzufügen. Auf der anderen Seite ist es üblich, Duroplasten Anteile von bis zu 10% an Thermoplasten zuzufügen. Diese Duroplaste werden als härtbare Formmassen verarbeitet und im Werkzeug ausgehärtet.

Die einfachere und kostengünstigere Verarbeitung thermoplastischer Kunststoffe wird naturgemäß auf Kosten einiger Eigenschaften erreicht, die den Duroplasten als räumlich vernetzte Endprodukte zu eigen sind, wie die Oberflächenhärte, geringe Bruchdehnung, Chemikalienbeständigkeit, Wasseraufnahme, hohe Glasübergangstemperaturen, hohe Formbeständigkeitstemperaturen und hohe Elastizitäts- und Schubmodule. Diese Eigenschaften lassen sich durch die oben beschriebenen Zusätze nicht wesentlich verbessern.

Es ist daher Aufgabe der Erfindung, thermoplastisch verarbeitbare Kunststoffe bereitzustellen, die die physikalischen und chemischen Eigenschaften von Duroplasten teilweise annehmen. Die Lösung der Aufgabe erfolgt durch Zugabe eines nicht ausgehärteten aber härtbaren Duroplasten zu einem Thermoplasten, durch vollständige oder teilweise Aushärtung des Duroplasten kurz nach oder während der homogenen Verteilung in der Thermoplastschmelze sowie durch Verfahren zur Herstellung dieses Kunststoffes.

Das Vorurteil der Fachwelt, daß Thermoplaste und Duroplaste nicht gemeinsam verarbeitbar sind, wird unhaltbar, wenn die duroplastische Komponente beim Herstellprozeß des Kunststoffes ausgehärtet wird. Es wurde gefunden, daß alle bekannten Thermoplaste mit geeigneten Duroplasten konfektionierbar sind. Dabei kann die Duroplastkomponente der Thermoplastkomponente sowohl als Schmelze, als auch als Pulver zugeführt werden.

Durch die später aufgeführten Maßnahmen und Verfahrenseinzelheiten sind zahlreiche Verbesserungen bezüglich der oben erwähnten Eigenschaften erreichbar. Es ist möglich, eine homogene Durchmischung der Einzelkomponenten zu erreichen. Die gewünschten Endeigenschaften lassen sich durch das Verhältnis Thermoplast zu Duroplast, sowie durch eine geschickte Kunststoffpaarung erreichen.

Die zur Herstellung dieser Kunststoffe verwendete Duroplastkomponente besteht aus einem oder mehrere hältende Harze sowie gegebenenfalls Füll- und Zusatzstoffe, Härter und Härtungsbeschleuniger.

Bindemittel der Duroplastkomponente sind duroplastische Polymere, die durch Polyaddition, Polykondensation und Polymerisation in der Thermoplastschmelze teilweise oder vollständig ausgehärtet werden, wie z. B. Epoxidharze, ungesättigte Polyesterharze, Aminoplaste, insbesondere Melamin- und Harnstoffharze, Furan- oder Phenolharze oder entsprechende Harzgemische. Selbsthärrende Bindemittel werden der Duroplastkomponente zugefügt, während nicht selbstständig hältende Bindemittel teilweise oder vollständig sowohl der Duroplastkomponente als auch der Ther-

moplastkomponente zugefügt werden können.

Die eingesetzten phenolischen Kondensationsharze sind sauer oder alkalisch katalysierte Kondensationsprodukte von phenolischen Verbindungen, insbesondere von Phenol oder Alkylphenolen mit Aldehyden, insbesondere Formaldehyd, wobei bei oder nach der Herstellung weitere Komponenten einkondensiert werden können. Bei sauer katalysierten Kondensationsprodukten, die sogenannten Novolake ist die Zugabe eines Härters unbedingt notwendig. Bei nicht selbsthärrenden Harzen wie z. B. Hexamethylentetramin, kann der Härter sowohl der Duroplast- als auch der Thermoplastkomponente zugefügt werden. Die Härtung kann auch mit anderen Harzen wie z. B. Melaminharzen und/oder Resolen erfolgen. Diese selbsthärrenden Harze müssen der Duroplastkomponente zugefügt werden. Bei Resolen, als alkalisch katalysierte Kondensationsprodukte des Phenols oder von Phenolderivaten, kann ein Härter wie z. B. Hexamethylentetramin zugefügt werden.

Die eingesetzten Polyadditionsharze sind flüssige oder feste Epoxidharze der Glycidylester-, Glycidylether und Glycidylamintypen, sowie heterocyclische Epoxidharze. Mischungen dieser Typen sind ebenfalls möglich. Die Glycidylethertypen werden durch Reaktionen von Epichlorhydrin mit Bisphenol A oder Bisphenol F, Reaktionen von Epichlorhydrin mit Novolak oder Novolakderivaten und Reaktionen von Epichlorhydrin mit Tetrabrombisphenol A hergestellt. Die Glycidylestertypen werden durch Reaktionen von Epichlorhydrin mit Phthalsäure, Tetrahydrophthalsäure, p-Oxobenzoesäure oder Dicarbonsäuren hergestellt. Die Glycidylamintypen werden durch Reaktionen von Epichlorhydrin mit Anilin, Diaminodiphenylmethan, m-Xylyldiamin oder 1,3-Bis(aminomethyl)cyclohexan hergestellt. Die heterocyclischen Typen werden durch Reaktionen von Epichlorhydrin mit Hydantoin oder Cyanursäure hergestellt. Die Zugabe von Härter und/oder Härtungsbeschleuniger wie z. B. Carbonsäureanhydride, Carbonsäuren, Alkohole, Phenoole, Amine und Amide sowie Mischungen unterschiedlicher Katalysatoren zu der Duroplastkomponente und/oder Thermoplastkomponente ist unbedingt notwendig.

Die eingesetzten Aminoplaste sind feste, handelsübliche Harze, wie z. B. die in Duroplasten eingesetzten Melaminharze. Katalysatoren sind bei diesen selbsthärrenden Harzen nicht notwendig, können aber zur Reaktionssteuerung der Duroplastkomponente und/oder Thermoplastkomponente hinzugefügt werden.

Die eingesetzten Polyesterharze sind amorphe oder kristalline ungesättigte Polyesterharze oder Polyesterharzgemische. Die bevorzugten Polyesterharze werden durch Veresterung ungesättigter Dicarbonsäuren und Phthal-, Isophthal- und Terephthalsäure mit zweiwertigen Alkoholen oder Alkoholgemischen hergestellt. Der Einsatz sogenannter Vernetzer wie Diallylphthalat oder Styrol ist in Mengen zwischen 0,5% und 20% auf das duroplastische Harz bezogen möglich. Als Härter bzw. Initiatoren müssen der Duroplastkomponente radikalbildende Substanzen wie z. B. Peroxide zugegeben werden.

Aminoplaste oder alkalische kondensierte Resole sind sogenannte selbsthärrende Produkte, die zur Aushärtung lediglich thermische Energie benötigen. Härter und/oder Härtungsbeschleuniger, soweit sie benötigt werden, sind bekannte und gebräuchliche Produkte wie saure oder säureabspaltende Verbindungen als Beschleuniger für Aminoplaste oder als latente oder nicht latente Härter für Furanharze. Novolake werden bevorzugt mit Hexamethylentetramin gehärtet. Zu Härtung der Novolake können auch andere Produkte wie z. B. Resole, Melaminharze oder Epoxidharze eingesetzt werden.

Als Bindemittel der thermoplastischen Komponente sind

alle handelsüblichen Thermoplaste wie etwa aliphatische und aromatische Kohlenwasserstoffharze, Polyvinyläthole, Polyvinylacetat, Polyvinylchlorid, Polyamide, Polymethylensulfid, Polyethylenterephthalat, Polybutylenterephthalat, Polysulfon usw. sowie Mischungen dieser Polymere möglich.

Weitere Bestandteile sind Härter und/oder Härtungsbeschleuniger, Füllstoffe, Farbstoffe, Verstärkungsstoffe und -fasern, Brandschutzmittel sowie Gleit- und Trennmittel. Diese Bestandteile können, soweit keine Selbsthärtung erfolgt, sowohl der Duroplastkomponente als auch der Thermoplastkomponente zugefügt werden. Selbsthärtende Bestandteile werden der Duroplastkomponente zugefügt.

Für die erfundungsgemäßen Kunststoffe ergibt sich somit folgender allgemeiner Aufbau:

Thermoplastische(s) Harz(e)	25%–98,5%
	%
Duroplastische(s) Harz(e)	1%–50%
Füll- und Verstärkungsstoffe	0%–78%
Härter und Härtungsbeschleuniger	0%–20%
Gleit- und Trennmittel	0,5%–3,5%

Die Thermoplastkomponente wird einem der üblichen Aufbereitungsaggregate wie Kalander oder Zweischnickenneter wie üblich zugeführt und aufgeschmolzen. Dieser Schmelze wird die Duroplastkomponente als Schmelze oder Pulver zugeführt und die Aushärtzeit des duroplastischen Harzes oder der duroplastischen Harzgemische zur Homogenisierung der beiden Komponenten genutzt. Bei Einsatz von nicht selbsthärtenden duroplastischen Harzen, kann das Harz der Thermoplastkomponente zugegeben werden und der für die Härtung notwendige Härter oder Initiator der Schmelze später als Duroplastkomponente zugeführt werden. Wichtige Produktionsparameter sind eine schnelle Homogenisierung der Komponenten und die richtige Wahl der Temperaturen im Aufbereitungssaggregat, vordringlich die Temperatur der Thermoplastschmelze an der Stelle, an der die Duroplastkomponente zugeführt wird.

Zwei Beispiele zur Materialauswahl mit den Vorteilen der Erfindung sind nachfolgend aufgelistet und geben einen Eindruck einer Auswahl möglicher Mischungen der Kunststoffe. Die Prozentangaben der Mischungen K1 und K2 sind in Gewichtsprozent auf die jeweilige Mischung bezogen. Das Mischungsverhältnis betrug Thermoplastkomponente K1 : Duroplastkomponente K2 beträgt 100 : 10.

#### Beispiel 1

Die Duroplastkomponente wurde der Thermoplastschmelze pulverförmig zugeführt.

#### Thermoplastkomponente K1

Polyamid 6	70%
Kreide	26%
Zinkstearat	2%
Hexamethylentetramin	2%

#### Duroplastkomponente K2

Novolak	78%
Kreide	20%
Zinkstearat	1%

Es wurde gefunden, daß die mechanischen und thermomechanischen Eigenschaften dieser Mischung, mit einer Zugfestigkeit (trocken) von 85 MPa, einem Zug-E-Modul (trocken) von 5600 MPa und Wärmeformbeständigkeiten von HDT(A) = 112°C bzw. HDT(B) > 200°C deutlich über den Eigenschaften anderer Polyamide gleicher Dichte von 1,18 g/ml lagen.

#### Beispiel 2

Die Duroplastkomponente würde der Thermoplastschmelze als Schmelze zugeführt.

#### Thermoplastkomponente K1

Polybutylenterephthalat	70%
Glasfaser	20%
Kreide	8%
Zinkstearat	2%

#### Duroplastkomponente K2

Ungesättigtes Polyesterharz (amorph)	80%
Glasfaser	10%
Kreide	4%
Dicumylperoxid (80%ig)	5%
Zinkstearat	1%

Dieser Kunststoff zeichnet sich durch eine hervorragende Kratzfestigkeit und Oberflächenhärte aus, die durchaus mit den Werten eines Duroplasten vergleichbar ist.

#### Patentansprüche

1. Thermoplastisch verarbeitbarer Kunststoff, bestehend aus einer thermoplastischen Komponente und einer während des Herstellprozesses teilweise oder vollständig ausgehärteten duroplastischen Komponente.
2. Mischung nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die thermoplastische Komponente ein oder mehrere thermoplastische Harze als Bindemittel enthält.
3. Mischung nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die duroplastische Komponente ein oder mehrere duroplastische Harze als Bindemittel enthält.
4. Kunststoff gemäß den Ansprüchen 1–3, dadurch gekennzeichnet, daß die duroplastische Komponente als Bindemittel Harz(e) enthält, das (die) durch Kondensationsreaktionen gehärtet wird (werden).
5. Kunststoff nach Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet, daß das (die) Bindemittel ein (mehrere) Phenolharz(e) ist (sind).
6. Kunststoff nach Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet, daß das (die) Bindemittel ein (mehrere) Melaminharz(e) ist (sind).
7. Kunststoff nach Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet, daß das Bindemittel ein Harnstoffharz ist.
8. Kunststoff nach Anspruch 5, dadurch gekennzeichnet, daß zur Härtung Hexamethylentetramin eingesetzt wird.
9. Kunststoff nach Anspruch 5, dadurch gekennzeichnet, daß zur Härtung andere Harze, insbesondere Epoxidharze, Melaminharze und Resole eingesetzt werden.
10. Kunststoff nach Anspruch 9, dadurch gekenn-

zeichnet, daß zur Härtung zusätzlich Hexamethylentetramin eingesetzt wird.

11. Kunststoff nach Anspruch 5, dadurch gekennzeichnet, daß das Bindemittel ein oder mehrere selbsthärtende(s) Resol(e) ist (sind). 5

12. Kunststoff nach Anspruch 11, dadurch gekennzeichnet, daß als zusätzlicher Härter Hexamethylentetramin eingesetzt wird.

13. Kunststoff gemäß der Ansprüche 1–3, dadurch gekennzeichnet, daß die duroplastische Komponente als Bindemittel Harz(e) enthält, das (die) durch Polyadditionsreaktion(en) gehärtet wird (werden). 10

14. Kunststoff nach Anspruch 13, dadurch gekennzeichnet, daß das (die) Bindemittel ein (mehrere) Epoxidharz(e) ist (sind). 15

15. Kunststoff nach Anspruch 14, dadurch gekennzeichnet, daß zur Härtung als Beschleuniger wasserstoffaktive Verbindungen, insbesondere Amine, Carbonsäuren und Carbonsäureanhydride eingesetzt werden. 20

16. Kunststoff gemäß der Ansprüche 13–15, dadurch gekennzeichnet, daß das (die) Epoxidharz(e) mit Novolaken und/oder Resolen gehärtet wird (werden).

17. Kunststoff nach Anspruch 1–3, dadurch gekennzeichnet, daß die duroplastische Komponente als Bindemittel Harz(e) enthält, das (die) durch Polymerisationsreaktion(en) gehärtet wird (werden). 25

18. Kunststoff nach Anspruch 17, dadurch gekennzeichnet, daß das (die) Bindemittel ein (mehrere) ungesättigte Polyesterharz(e) ist (sind). 30

19. Kunststoff gemäß der Ansprüche 17–18, dadurch gekennzeichnet, daß zur Härtung als Initiator radikalbildende Substanzen, insbesondere organische Peroxide eingesetzt werden.

20. Kunststoff gemäß der Ansprüche 17–19, dadurch 35 gekennzeichnet, daß zusätzlich zu den ungesättigten Polyesterharzen noch ein (mehrere) Melaminharz(e) als duroplastische Komponente eingesetzt wird (werden).

21. Verfahren zur Aufbereitung eines Kunststoffes 40 nach einem der Ansprüche 1–20, dadurch gekennzeichnet, daß einer Thermoplastschmelze eine Duroplastkomponente zugefügt wird, die kurz nach oder während der Homogenisierung zur teilweisen oder vollständigen Aushärtung der duroplastischen Anteile 45 führt.

22. Verfahren gemäß Anspruch 21, dadurch gekennzeichnet, daß der (die) Thermoplaste in einem der üblichen Aufbereitungsaggregate, insbesondere Kalander, Zweischneckenkneten oder Extruder aufgeschmolzen, 50 transportiert und ausgetragen wird (werden).

23. Verfahren gemäß der Ansprüche 21–22, dadurch gekennzeichnet, daß die Duroplastkomponente der Thermoplastschmelze als Schmelze zugeführt wird.

24. Verfahren gemäß der Ansprüche 21–22, dadurch 55 gekennzeichnet, daß die Duroplastkomponente der Thermoplastschmelze als Pulver zugeführt wird.

25. Verfahren nach den Ansprüchen 21–22, dadurch gekennzeichnet, daß die thermoplastische Komponente teilweise oder vollständig die nicht selbsthärtenden duroplastischen Harze enthält und die notwendigen Härter bzw. Initiatoren der Schmelze zugeführt werden. 60

26. Verfahren gemäß der Ansprüche 21–24, dadurch gekennzeichnet, daß die thermoplastische Komponente teilweise oder vollständig die zur Härtung der duroplastischen Harze notwendigen Härter- bzw. Initiatoren enthält und die duroplastischen Harze der Schmelze gesondert zugeführt werden. 65

27. Verfahren gemäß der Ansprüche 21–26, dadurch gekennzeichnet, daß die thermoplastische Komponente teilweise oder vollständig die Zuschlagstoffe, Gleit- und Trennmittel, Verstärkungsstoffe und Farbstoffe enthält.

28. Verfahren gemäß der Ansprüche 21–27, dadurch gekennzeichnet, daß die duroplastische Komponente teilweise oder vollständig die Zuschlagstoffe, Gleit- und Trennmittel, Verstärkungsstoffe und Farbstoffe enthält.

29. Verfahren gemäß der Ansprüche 21–28, dadurch gekennzeichnet, daß die duroplastische Komponente teilweise oder vollständig die zur Härtung notwendigen Härter bzw. Initiatoren enthält.